



PCT/FR 99/01272

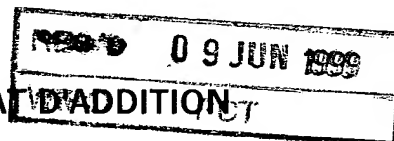
FR 99/01272

5

09/701831

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY  
DOCUMENT**— SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **12 MAI 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

03 JUN 1998

98 06940 -

75

03.06.98

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A.

DCRD / DPI

Cours Michelet - La Défense 10

92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

FRANCE

Attn : M. Christian COLOMBIER

n° du pouvoir permanent références du correspondant

téléphone

PG 03663 CC/vm-AM 1345 01.49.00.73.61

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande  
de brevet européen



demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE  
D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

3-1-9-6-3-2-7-9-0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

Pays

4/8 Cours Michelet

92800 PUTEAUX

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Christian COLOMBIER

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

AM 1345

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9 806940

TITRE DE L'INVENTION :

**POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE  
EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

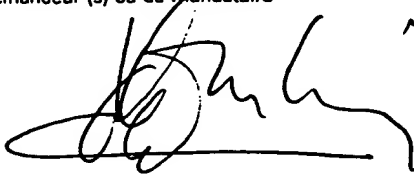
**ELF ATOCHEM S.A.  
4/8 Cours Michelet  
92800 PUTEAUX  
FRANCE**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**BOUTILLIER Jean-Marc  
14 rue Michelet  
64000 PAU  
FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire



Le 3 juin 1998 - M. Christian COLOMBIER

**POLYMERE VINYLAROMATIQUE CHOC  
PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE  
EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET  
D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

5

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,

- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,

- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,

- si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

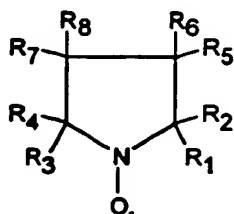
$$0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1,$$

et de préférence :

$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,5.$$

5

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

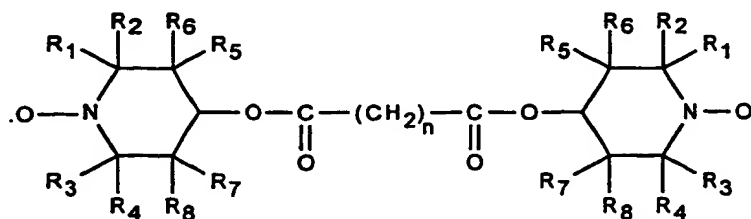


10

dont les groupements  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  et  $R_8$  représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

15

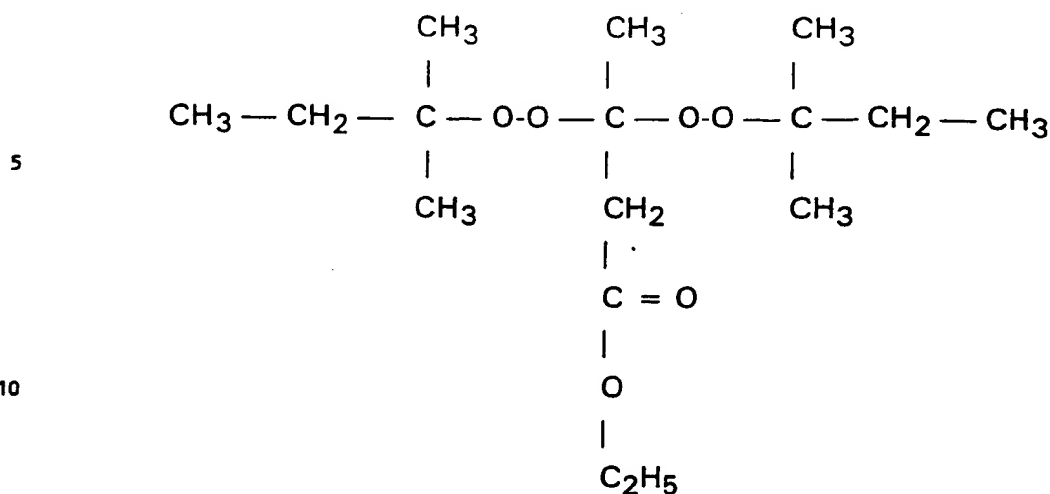


dont les groupements  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  représentent des radicaux alkyle et  $n$  représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :



car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de  
 15 générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O\*.

Grâce à l'utilisation d'un rapport  $[F_{\text{SFR}} \times (\text{SFR})] / [F_{\text{AMO}} \times (\text{AMO})]$  particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

20 De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule  
 25 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,

- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la  
 particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbées,  
 généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère  
 30 vinylaromatique,

- la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule  
 de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentrique  
 ment par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère  
 vinylaromatique contenues les unes dans les autres,

35 - la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule  
 de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule  
 occlusion de polymère vinylaromatique.

Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la  
5 brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est  
10 possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se  
15 présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir  
20 une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

25 Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- 30 - augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des test comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus élevé  
35 qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x  $F_{AMO}$  sur la quantité



molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à  $2.10^{-4}$ , voire supérieur à  $4.10^{-4}$ , voire supérieur à  $6.10^{-4}$ , peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de  
5 forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités  
10 d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

15 Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition  
20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même  
25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de  
30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé  
35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-à-dire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.

Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de  
5 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,

- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules,  
10 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

15 ♦ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,

♦ 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,

♦ supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la  
20 morphologie salami.

Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

♦ 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,

25 ♦ 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,

♦ supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

Le procédé selon l'invention peut également mener à une  
30 composition dont les nodules de caoutchouc se présentent essentiellement sous la forme de capsules. Une telle composition (ci-après appelée composition "brillante") présente une forte brillance et est généralement essentiellement monomodale. Une telle composition peut être obtenue en exerçant un fort greffage lors de la polymérisation et en  
35 utilisant un caoutchouc de suffisamment faible viscosité. Il est également important de prendre garde à ce que l'agitation lors de la polymérisation exerce un cisaillement suffisant pour que la morphologie capsule soit obtenue. Une telle composition "brillante" est telle que dans une de ses

coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

Dans tous les cas, notamment dans celui des compositions "choc" et "brillante", la composition finale comprend une matrice d'un polymère vinylaromatique entourant des particules d'un caoutchouc, ladite composition comprenant également un radical libre stable et/ou un groupement générateur d'un radical libre stable faisant partie d'une chaîne de polymère. En effet, le radical libre stable peut se trouver essentiellement sous forme libre, et/ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Généralement, la tendance d'un groupement générateur de radical libre stable à libérer son radical libre stable augmente avec la température. La composition finale est donc plus ou moins riche en radical libre stable ou groupement générateur de radical libre stable, suivant l'intensité du traitement de dévolatilisation réalisé sur la dite composition et également suivant la nature du radical libre stable ou du groupement générateur d'un radical libre stable. Le traitement de dévolatilisation est d'autant plus intense que sa durée est longue et/ou sa température est élevée et/ou son vide est poussé.

Du fait de la présence d'un radical libre stable et/ou groupement générateur d'un radical libre stable, la composition finale présente une résistance améliorée à la dépolymérisation à chaud et aux ultra-violets.

Le caoutchouc peut par exemple présenter une viscosité allant de 15 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "choc", c'est-à-dire comprenant à la fois partiellement des nodules à la morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement des nodules à la morphologie oignon et/ou capsule, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 60 à 300 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

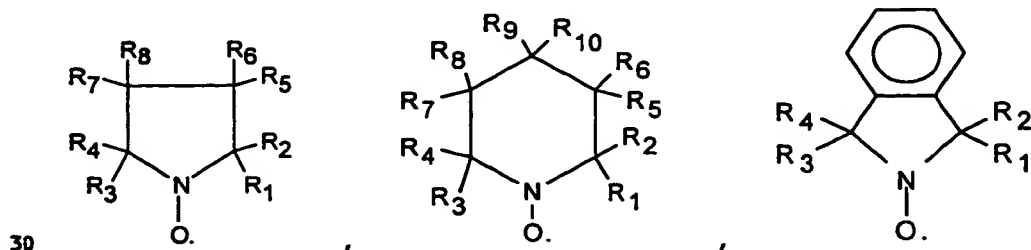
A titre d'exemple, pour le cas où l'on cherche à réaliser une composition "brillante", c'est-à-dire dont l'essentiel des nodules se présentent sous la forme de capsules, on peut utiliser un homopolybutadiène dont la viscosité va de 15 à 60 mPa.s mesurée à 25 °C à 5 % en poids dans le styrène.

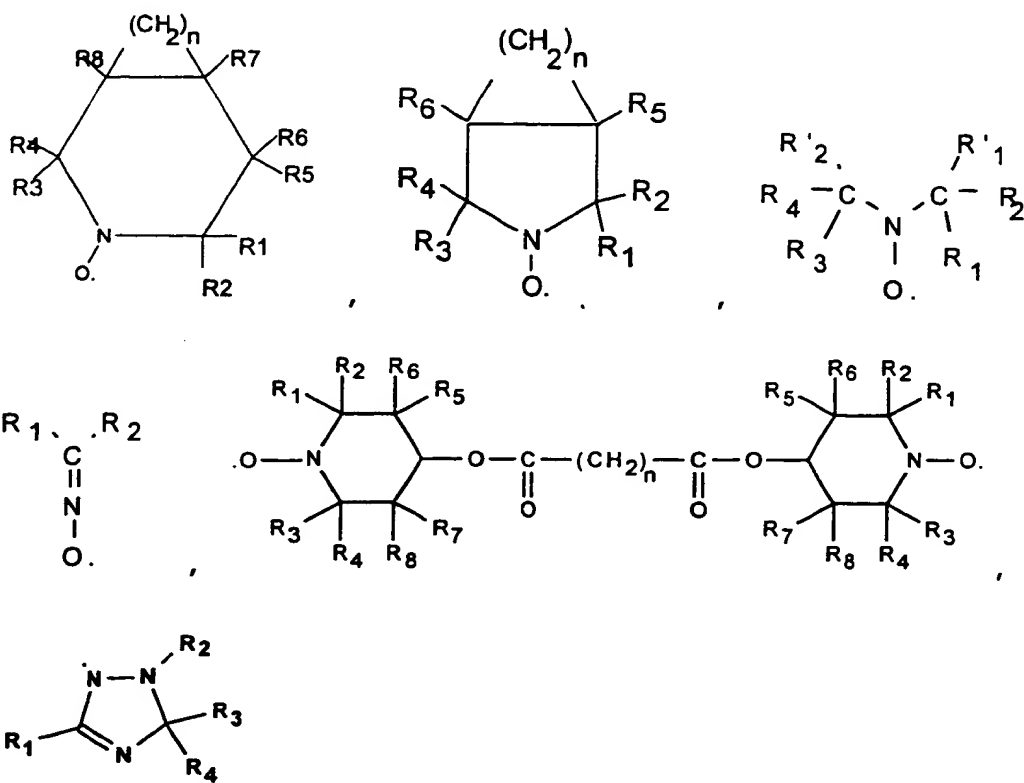
Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation

comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire  
 5 qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de  
 10 groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante. Un radical libre stable est  
 15 suffisamment stable pour que son état de radical libre puisse être caractérisé par les méthodes spectroscopiques.

Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical  
 20 pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, ou Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

25 La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire pour le stockage de monomères, les radicaux nitroxyles stables c'est-à-dire comprenant le groupement  $=N-O^{\bullet}$ . On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:





dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)<sub>2</sub>, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)<sub>2</sub> ou -SO<sub>3</sub>H.

En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy commercialisé sous la dénomination 4-

hydroxy TEMPO, ou le bis(1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-yl)sébacate commercialisé sous la marque CXA 5415 par la société Ciba Specialty Chemical.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste  
5 suivante :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 10 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 15 - 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

Dans le cadre de la présente demande, le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc comme ce serait le cas avec un caoutchouc porteur d'un groupement générateur d'un radical libre stable.

20 L'amorceur est un amorceur de polymérisation radicalaire pouvant être choisi parmi les peroxydes de diacycle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals. Des amorceurs particulièrement adaptés sont les suivants :

- carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle,
- 25 - carbonate d'éthyle-2 hexyle et de peroxy-tert-butyle,
- peroxyde de dicumyle,
- peroxyde de ditertiobutyle,
- bis(tert-butylperoxy)-1,1cyclohexane,
- bis(tert-butylperoxy)1-1,1triméthyl-3,3,5 cyclohexane,
- 30 - tertibutylperoxyacétate,
- peroxyde de cumyle et de tertibutyle,
- perbenzoate de tertibutyle,
- éthyl-2 perhexanoate de tertibutyle.
- bis(tert-butylperoxy)-2,2butane,
- 35 - bis(tert-butyl)-4,4valérate de butyle,
- bis(tert-butyl)-3,3butyrate d'éthyle,
- 2,2-bis(4,4-ditert-butylperoxycyclohexyl)propane.

Il est préférable de choisir un amorceur générant des radicaux ayant la tendance la plus faible possible à former un adduit avec le radical libre stable, lesdits radicaux présentant en outre le plus fort possible potentiel de greffage sur le caoutchouc par arrachement d'atomes d'hydrogène dudit caoutchouc.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, l'alphaéthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène, le vinyl-1-naphtalène, le vinylanthracène.

Le styrène est un monomère vinylaromatique préféré.

Le caoutchouc est un élastomère habituellement utilisé pour conférer des propriétés chocs aux polymères vinylaromatiques. Le caoutchouc peut être un polydiène conjugué tel que le polybutadiène, le polyisoprène, les copolymères styrène-butadiène de type élastomère également appelés caoutchouc "SBR" ("styrène-butadiène rubber"). Le caoutchouc peut comprendre moins de 10 %, et de manière préférée moins de 5 % en poids d'unité polymérisée de monomère vinylaromatique. Le caoutchouc peut ne pas comprendre de monomère vinylaromatique en tant qu'unité de polymérisation comme c'est le cas pour les copolymères à bloc styrène-butadiène. Le caoutchouc peut donc être un homopolybutadiène. Le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé selon l'invention peut comprendre au départ :

- pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique,
- 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et
- 0 à 50 parties en poids de solvant.

Le solvant peut être organique et choisi de sorte qu'il ne bout pas dans les conditions de polymérisation et de telle sorte qu'il soit miscible avec le monomère vinylaromatique et le polymère vinylaromatique qui en dérive. On peut utiliser les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane ou de manière préférée, les aromatiques tels que le toluène, le benzène, l'éthylbenzène ou le xylène.

Le milieu de polymérisation peut de plus contenir au moins un monomère copolymérisable avec le ou les monomères vinylaromatique(s), comme par exemple au moins un monomère acrylique ou méthacrylique

ou l'acrylonitrile. Le terme polymérisation recouvre donc ceux d'homopolymérisation, copolymérisation et interpolymérisation et le terme polymère recouvre ceux d'homopolymère, copolymère et interpolymère.

Après le phénomène dit d'inversion de phase, c'est-à-dire de formation des particules, il est possible d'ajouter un amorceur de polymérisation identique ou différent de celui présent en début de polymérisation, de façon à augmenter la vitesse de polymérisation. Les quantités d'amorceur ajoutés après inversion de phase ne sont pas à prendre en compte pour le calcul du rapport  $[F_{SFR} \times (SFR)] / [F_{AMO} \times (AMO)]$  dont il est question dans la présente demande.

On peut ajouter au milieu de polymérisation, avant ou au cours de la polymérisation, au moins un adjuvant habituels à ce genre de préparation. Ces adjuvants peuvent être des plastifiants comme des huiles minérales, le stéarate de butyle ou le phtalate de dioctyle, des stabilisants comme des antioxydants pouvant être le phénol substitué par un groupement alkyl tel que le ditertiobutylparacrésol ou les phosphites telles que le trinonylphénylphosphite.

Si un plastifiant est introduit, celui-ci peut être l'être en quantité telle qu'il soit présent dans la composition finalement synthétisée à raison de 0 à 6% en poids.

Si un stabilisant est introduit, celui-ci peut être présent dans le milieu de polymérisation à raison de 0 à 3000 ppm.

Au cours de la polymérisation se produit le phénomène bien connu d'inversion de phase conduisant à la formation de nodules de caoutchouc dispersés dans une matrice de polymère vinylaromatique. Pendant cette polymérisation, l'agitation doit être suffisante pour que la dispersion des nodules de caoutchouc soit uniforme.

Après polymérisation, il convient de procéder à l'élimination des espèces volatiles comme les monomères n'ayant pas réagi et l'éventuel solvant organique. Ceci peut être réalisé par des techniques conventionnelles comme par l'usage d'un dévolatiliseur fonctionnant à chaud et sous vide.

La teneur finale de la composition selon l'invention en caoutchouc et en polymère vinylaromatique dépend du degré d'avancement de la polymérisation réalisée avant élimination des espèces volatiles. En effet, si le degré d'avancement de la polymérisation est faible, l'élimination des espèces volatiles produira l'élimination d'une forte quantité de monomère



vinylaromatique et la teneur finale de la composition en caoutchouc sera plus élevée.

L'avancement de la polymérisation peut être suivi grâce à des prélèvements effectués au cours de l'étape de polymérisation et par  
 5 détermination du taux de solide sur les échantillons prélevés. Par taux de solide on entend le pourcentage en poids de solide obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20 minutes à 200° C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de l'échantillon prélevé. On pourra pousser la polymérisation, par exemple  
 10 jusqu'à l'obtention d'un taux de solide compris entre 60 et 80 % en poids.

Il est préférable d'ajuster les quantités en ingrédients introduits et les conditions de fabrication pour que la composition finale contienne entre 2 et 25 % et de manière encore préférée entre 4 et 15 % de  
 15 caoutchouc.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au moins partiellement à une température allant de 80 à 140°C, par exemple entre 90 et 130°C.

De préférence, l'étape du procédé selon l'invention est réalisée au  
 20 moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 20^{\circ}\text{C}$  et de préférence telle que  $T_{1/2} - 10^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 10^{\circ}\text{C}$ , dans lesquelles  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure. L'essentiel de la polymérisation peut être réalisé  
 25 dans les domaines de température qui viennent d'être donnés.

L'amorceur de polymérisation peut par exemple être présent de façon à ce que le rapport molaire de (AMO) x FAMO sur la quantité de monomère vinylaromatique aille de  $1.10^{-5}$  à  $1.10^{-2}$ .

Le radical libre stable est de préférence présent de façon à ce que

$$30 \quad 0,1 < \frac{(SFR) \times FSFR}{(CA)} < 10$$

dans laquelle (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc.

Dans les exemples qui suivent, les techniques suivantes ont été  
 35 utilisées :

- indice de fluidité MI<sub>5</sub> (à 210°C sous 5 kg): norme ISO 1133 H,
- résistance aux chocs Izod sur barreau entaillé: norme ISO 180/1A,
- Température Vicat 1 kg : norme ISO 306A50,

- Brillance : elle est mesurée sur des chistolles de 60 mm de diamètre, par détermination de la lumière réfléchie lorsque l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons lumineux sous un angle de  $60^\circ$ , selon la norme ASTM D523. L'appareil de mesure utilisé est le Micro-Tri-Gloss  
5 BYK GARDNER GLØ1.

- morphologie : microscopie électronique à balayage sur coupes traitées au tétraoxyde d'osmium.

Dans le tableau 2, on a indiqué les morphologies obtenus pour les exemples dans trois domaines de taille de diamètre équivalent (0,1 à 1  
10  $\mu\text{m}$  ; 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  ; supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ ). Dans chaque domaine de taille, si une seule morphologie est indiquée, cela signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie indiquée. Dans  
15 chaque domaine de taille, si plusieurs morphologies sont indiquées, l'une d'elle est soulignée, ce qui signifie que, dans une coupe du matériau, plus de 90 % de la surface occupée par les particules correspondant à ce domaine, présentent la morphologie soulignée.

La distribution des tailles des particules a été déterminée de la façon décrite ci-après.

20 De 15 à 20 clichés sont réalisés pour chaque produit analysé. Ces clichés sont pris de manière aléatoire dans des coupes minces. Le grandissement est choisi en fonction de la taille des plus gros objets, qui ne doivent en aucun cas excéder 1/9 de la surface totale du champ.

Le grandissement est choisi de façon à ce que les deux critères  
25 suivants soient vérifiés :

1. la plus grosse des particules n'occupe pas plus de 1/9 de la surface de l'image, et

2. chaque particule occupe une surface d'au moins 5 pixels.

Pour certains échantillons, ces deux critères ne peuvent pas être  
30 réunis avec un seul agrandissement. Dans ce cas, deux séries de grandissements différents sont réalisés.

Les images issues de la microscopie électronique sont digitalisées (pour obtenir une représentation numérique de  $512 \times 512$  pixels codant chacun 256 niveaux de gris) puis binarisées de façon à ce que l'image ne  
35 comporte plus que des points ayant la valeur 1 ou 0, par une double opération, tout d'abord de gradient morphologique, suivie d'une transformation en chapeau haut de forme taille 2 (voir à ce sujet Jean

SERRA, "Image Analysis and Mathematical Morphology, Vol. 1, Academic Press 1982).

L'image binaire est ensuite restaurée manuellement (fermeture des contours, déconnexion d'objets, élimination des artefacts) de façon à faire  
 5 disparaître les artefacts comme les traces dues à la coupe, les fissures dans le matériau ou les accolements de nodules.

Lorsque deux grossissements ont été nécessaires, la série de clichés réalisée au plus faible grossissement subit une opération d'extraction : les gros nodules sont sélectionnés, et extraits pour se  
 10 retrouver seuls dans l'image finale. Ces images servent de base à la mesure de leur taille. Le vide laissé par la suppression des nodules non sélectionnés sera ensuite virtuellement comblé en utilisant la granulométrie déterminée par l'analyse de la série réalisée à fort grossissement (voir procédure de réconciliation des données, ci-dessous).

15 Les images binaires sont ensuite analysées par un module de mesure. On utilise en général de 15 à 20 images d'un même échantillon pour obtenir une statistique représentative. En comptant simplement le nombre de pixels ayant la valeur 1 dans les images, et en rapportant ce nombre au nombre total de pixels des images, on estime le pourcentage  
 20 surfacique occupé par les sections de nodules (objets) dans la matrice (fond). On mesure la surface de chacun des objets individuels de l'image, et cette surface permet de calculer le diamètre équivalent. La notion de diamètre équivalent permet de s'affranchir de la forme de l'objet : le Déquivalent est le diamètre d'un disque qui aurait la même surface que  
 25 l'objet mesuré. Seuls les objets complets sont pris en compte (on élimine les nodules partiellement visibles, c'est-à-dire coupés par les bords de l'image).

Un histogramme Fréquence  $n_i = f(\text{diamètre équivalent } D_{eq} \text{ } i)$  est constitué, après une correction statistique des effets de bords dite de  
 30 MILES & LANTUEJOULS (voir à ce sujet : Michel COSTER & Jean-Louis CHERMANT, "Précis d'Analyse d'Images", Presses du CNRS, 1989).

Les paramètres moyens caractéristiques de la population peuvent être évalués à partir d'une représentation cumulée en nombre :

$$F_k = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} n_i}{N_T} = f(D_{eq})$$

$$\text{avec } N_T = \sum_{i=1}^{i=\text{imax}} n_i$$

F<sub>k</sub> étant la fréquence des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deq<sub>k</sub>,

N<sub>T</sub> étant le nombre total de nodules,

n<sub>i</sub> étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

i étant l'indice permettant de distinguer les classes de taille,

imax étant le nombre total de classes de l'histogramme (nombre de valeurs différentes de Deq).

Une représentation cumulée en surface

$$FS_k = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} S_i}{S_T} = f(D_{eq})$$

$$\text{avec } S_i = n_i \frac{\pi \cdot (D_{eq})^2}{4} \quad \text{et } S_T = \sum_{i=1}^{i=\text{imax}} S_i$$

FS<sub>k</sub> étant la fréquence en surface des nodules dont la taille est inférieure ou égale à Deq<sub>k</sub>,

S<sub>T</sub> étant la surface totale occupée par les nodules pris en compte (non coupés par les bords de l'image),

n<sub>i</sub> étant le nombre de nodules dans la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

S<sub>i</sub> étant la surface occupée par les nodules appartenant à la classe de taille définie par Deq<sub>i</sub>,

est bien adaptée pour faire apparaître une bimodalité de la population. En effet, la distribution des tailles de particule peut être considérée comme étant bimodale si cette représentation cumulée présente un point d'inflexion.

5 Lorsque deux grandissements doivent être utilisés pour caractériser les populations nodulaires étalées, une procédure de raccordement des deux jeux de données issus de l'analyse séparée de chaque grandissement [liste des diamètres équivalents] est employée (réconciliation des données). Ce raccordement utilise le rapport des surfaces explorées dans  
10 les coupes pour normaliser les deux populations : en prenant comme base la surface explorée pour la détermination de la granulométrie des gros nodules (cumul des surfaces des champs explorées à faible grandissement), la granulométrie des petits nodules [fort grandissement] est utilisée pour reconstituer une population homogène. Le coefficient de  
15 proportionnalité entre les deux populations est donné par le rapport suivant :

$$Q = \frac{S_1 - S_{\text{nodules}}}{S_0}$$

20

où  $S_0$  et  $S_1$  sont respectivement les surfaces explorées dans la coupe en fort grandissement et en faible grandissement, et  $S_{\text{nodules}}$  est la surface occupée par les sections de nodules dans la série de clichés réalisés à faible grandissement. Ce rapport  $Q$  est utilisé pour multiplier le nombre  
25 d'occurrence des diamètres équivalents déterminés par l'analyse de la série de clichés réalisés à fort grandissement.

Le raccordement des histogrammes ainsi normalisés est effectué en choisissant un seuil de coupure entre les deux jeux de données. Ce seuil est choisi de manière interactive dans la zone de recouvrement des  
30 histogrammes.

La population résultante est soumise, après normalisation, aux mêmes calculs que précédemment.

#### EXEMPLE 1 (comparatif)

35 Dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, on introduit, à la température ambiante, 9470 g de styrène, 660 g d'éthylbenzène, 220 g d'une huile minérale plastifiante de marque Primol 352 commercialisée par la société ESSO, 11 g d'un antioxydant de marque Irganox 1076

commercialisé par la société CIBA et 640 g d'un homopolybutadiène de  
 marque Buna CB HX 527 SIC commercialisé par la société BAYER, ce  
 caoutchouc présentant une masse molaire moyenne en poids de 245 000  
 g/mol, un indice de polymolécularité de 2,35, une viscosité Mooney ML  
 5 (1 + 4) à 100°C de 46 et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le  
 styrène à 25°C de 145 mPa.s. On porte l'agitation à 80 tours par minute.  
 Après solubilisation totale du polybutadiène, on introduit 2,9 g de  
 carbonate d'isopropyle et de peroxy-tert-butyle (soit  $1,235 \cdot 10^{-2}$  moles)  
 dilué à 75 % en poids dans un hydrocarbure, commercialisé par la société  
 10 LUPEROX sous la marque Luperox TBIC-M75. La solution est portée à  
 130°C en 30 minutes. Cette température est maintenue pendant 1h30  
 puis est portée à 145°C. L'avancement de la polymérisation est suivie  
 grâce à des prélèvements réguliers effectués au cours de l'étape de  
 polymérisation et par détermination du taux de solide sur lesdits  
 15 prélèvements.

Par taux de solide, on entend le pourcentage en poids de solide  
 obtenu après évaporation sous un vide de 25 millibars pendant environ 20  
 minutes à 200°C des échantillons prélevés par rapport au poids initial de  
 l'échantillon prélevé. Après inversion de phase, l'agitation est diminuée de  
 20 80 à 40 tours/min. Après environ 60 % de taux de solide, le contenu du  
 réacteur est transféré dans un surchauffeur à 230°C afin de réticuler  
 l'élastomère (temps de passage : 10 minutes environ) puis dans un  
 dévolatiliseur à 230°C sous un vide de l'ordre de 50 mbar afin d'éliminer  
 l'éthylbenzène et le styrène résiduel. Les propriétés de la composition  
 25 ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 1 est une  
 représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de  
 particules en fonction de leur diamètre équivalent.

### EXEMPLE 2

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute 1,6 g  
 30 (soit  $0,93 \cdot 10^{-2}$  mole) du radical libre stable 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl  
 pipéridinyloxy (que l'on peut appeler OH-TEMPO) juste avant le chauffage  
 et sauf que la température de polymérisation est fixée à 120°C.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans  
 les tableaux 1 et 2. La figure 2 est une représentation cumulée en nombre  
 35 et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre  
 équivalent.

**EXEMPLE 3**

On procède comme pour l'exemple 2 sauf que l'on ajoute juste avant le chauffage 4,9 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $2,085 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 3 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

**EXEMPLE 4**

On procède comme pour l'exemple 1 sauf que l'on ajoute avant le chauffage 8,75 g de Luperox TBIC-M75 (soit  $3,705 \cdot 10^{-2}$  mole) à la place des 2,9 g, et 4,25 g (soit  $2,47 \cdot 10^{-2}$  mole) d'OH-TEMPO. De plus, la température de polymérisation est fixée à 120°C. Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 4 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

**EXEMPLE 5**

On procède comme pour l'exemple 1 mais en fixant la température de polymérisation à 120°C et en partant d'une dissolution initiale dont les ingrédients sont dans les quantités suivantes :

- styrène : 9540 g,
- huile minérale Primol 352 : 220 g,
- antioxydant Irganox 1076 : 11 g,
- polybutadiène de marque Buna CB HX 565 présentant une masse moléculaire moyenne en poids de 172 500, une polydispersité de 1,6, une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100°C de 56, et une viscosité en solution à 5 % en poids dans le styrène, à 25°C, de 44 mPas : 570 g,
- éthylbenzène : 660 g.

Juste avant le chauffage on ajoute à la dissolution :

- Luperox TBIC-M75 : 8,1 g, soit  $3,45 \cdot 10^{-2}$  moles,
- OH-TEMPO : 2,6 g soit  $1,51 \cdot 10^{-2}$  mole.

Les propriétés de la composition ainsi obtenue sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. La figure 5 est une représentation cumulée en nombre et en surface des quantités de particules en fonction de leur diamètre équivalent.

		EXEMPLE N°				
	UNITE	1 (comparatif)	2	3	4	5
QUANTITE D'AMORCEUR (AMO)	moles	1,235.10 <sup>-2</sup>	1,235.10 <sup>-2</sup>	2,085.10 <sup>-2</sup>	3,705.10 <sup>-2</sup>	3,45.10 <sup>-2</sup>
QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE (SFR)	moles	0	0,93.10 <sup>-2</sup>	0,93.10 <sup>-2</sup>	2,47.10 <sup>-2</sup>	1,51.10 <sup>-2</sup>
(SFR) x FSFR _____ (AMO) x FAMO		0	0,38	0,22	0,33	0,22
VISCOSITE DU POLYBUTADIENE A 5 % DANS LE STYRENE A 25°C	mPa.s	145	145	145	145	44
QUANTITE DE POLYBUTADIENE (CA)	moles	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,61.10 <sup>-2</sup>	0,53.10 <sup>-2</sup>
(SFR) x FSFR _____ (CA)		0	1,5	1,5	4	2,9
TAUX DE POLYBUTADIENE	% en poids	8,5	8,5	8,5	8,6	8,4
INDICE DE FLUIDITE MI <sub>5</sub>	g/10 min	2,9	2,6	3,6	10,3	6,4
RESISTANCE AUX CHOCS IzOD	kJ/m²	11,6	14,1	15,4	13	5,3
TEMPERATURE VICAT 1 KG	°C	94,5	95,0	94,7	95	94,7
BRILLANCE	UB	29	21	40	65	82

TABLEAU 1



DISTRIBUTION NODULAIRE		EXEMPLE N°				
		1 (comparatif)	2	3	4	5
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 0,1 ET 1 $\mu\text{M}$	% en surface	monomodale 49	bimodale 22	bimodale 47	bimodale 50	monomodale 100
	morphologie	capsule + salami	capsule + salami	capsule + oignon + labyrinthe	capsule + oignon + labyrinthe	capsule
	% en surface	28	9	16	8	-
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT ENTRE 1 ET 1,6 $\mu\text{M}$	morphologie	salami	salami	oignon + labyrinthe	oignon + labyrinthe	-
	% en surface	23	69	37	42	-
PARTICULES PRESENTANT UN DIAMETRE EQUIVALENT SUPERIEUR A 1,6 $\mu\text{M}$	morphologie	salami	salami	labyrinthe	labyrinthe	-
	% en surface					

TABLEAU 2

## REVENDEICATIONS

-----

1. Procédé de préparation d'une composition comprenant une  
 5 matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de  
 caoutchouc, comprenant une étape de polymérisation d'un monomère  
 vinylaromatique en présence d'un caoutchouc, d'un amorceur de  
 polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le  
 10 milieu de polymérisation,
- si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-  
 dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable  
 présentant l'état de radical libre stable,
- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de  
 15 polymérisation dans le milieu de polymérisation,
- si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le  
 nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque  
 molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

$$20 \quad 0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1.$$

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que

$$25 \quad 0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 0,5.$$

30 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce  
 que, si (CA) représente le nombre de moles de caoutchouc,

$$35 \quad 0,1 < \frac{(SFR) \times FSFR}{(CA)} < 10.$$

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $2 \cdot 10^{-4}$ .
- 5 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $4 \cdot 10^{-4}$ .
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce  
10 que le rapport de  $(AMO) \times F_{AMO}$  sur la quantité molaire de monomère vinylaromatique est supérieur à  $6 \cdot 10^{-4}$ .
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce  
15 que le milieu de polymérisation lors de l'étape du procédé comprend, pour 100 parties en poids de monomère vinylaromatique, 2 à 35 parties en poids de caoutchouc et 0 à 50 parties en poids de solvant.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce  
20 que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce  
25 que la composition est telle que dans l'une de ses coupes  
- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu m$ ,  
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent  
30 allant de 1 à 1,6  $\mu m$ ,  
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu m$ .
- 35 10. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que,  
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu m$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,

- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.

5

**11.** Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que,

- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.

10

**12.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.

15

**13.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 60 à 300 mPa.s.

20

**14.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

25

**15.** Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que le caoutchouc présente une viscosité à 25°C à 5 % en poids dans le styrène allant de 15 à 60 mPa.s.

30

**16.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le caoutchouc est un homopolybutadiène.

35

**17.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le radical libre stable n'est pas introduit dans le milieu de polymérisation sous une forme liée au caoutchouc.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacycle, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
- 5 19. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 80 à 140°C.
- 10 20. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement de 90 à 130°C.
- 15 21. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est réalisée au moins partiellement avant inversion de phase à une température T telle que  $T_{1/2} - 20^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 20^{\circ}\text{C}$  dans laquelle  $T_{1/2}$  représente la température pour laquelle 50 % de l'amorceur s'est décomposé en une heure.
- 20 22. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'étape est réalisée au moins partiellement à une température T telle que  $T_{1/2} - 10^{\circ}\text{C} < T < T_{1/2} + 10^{\circ}\text{C}$ .
- 25 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un amorceur de polymérisation est ajouté au milieu de polymérisation après inversion de phase.
24. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère vinylaromatique est le styrène.
- 30 25. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications précédentes.
- 35 26. Composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc caractérisé en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes  
- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,

- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

27. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que,  
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,  
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,  
- dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie salami.

28. Composition selon la revendication 26 caractérisé en ce que,  
- dans le domaine de taille 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,  
- dans le domaine de taille 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,  
- dans le domaine de taille supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ , plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe.

29. Composition selon l'une des revendications 25 à 28 caractérisé en ce que la distribution des diamètres équivalents de nodules est bimodale.

30. Composition selon la revendication 25 caractérisée en ce que la composition est telle que dans l'une de ses coupes, au moins 90 % de la surface totale occupée par les particules correspond à des capsules présentant un diamètre équivalent allant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

31. Composition selon l'une des revendications 26 à 30 caractérisée en ce qu'elle comprend un radical libre stable se trouvant sous forme libre ou sous forme liée par une liaison covalente à une chaîne de polymère.

## Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1

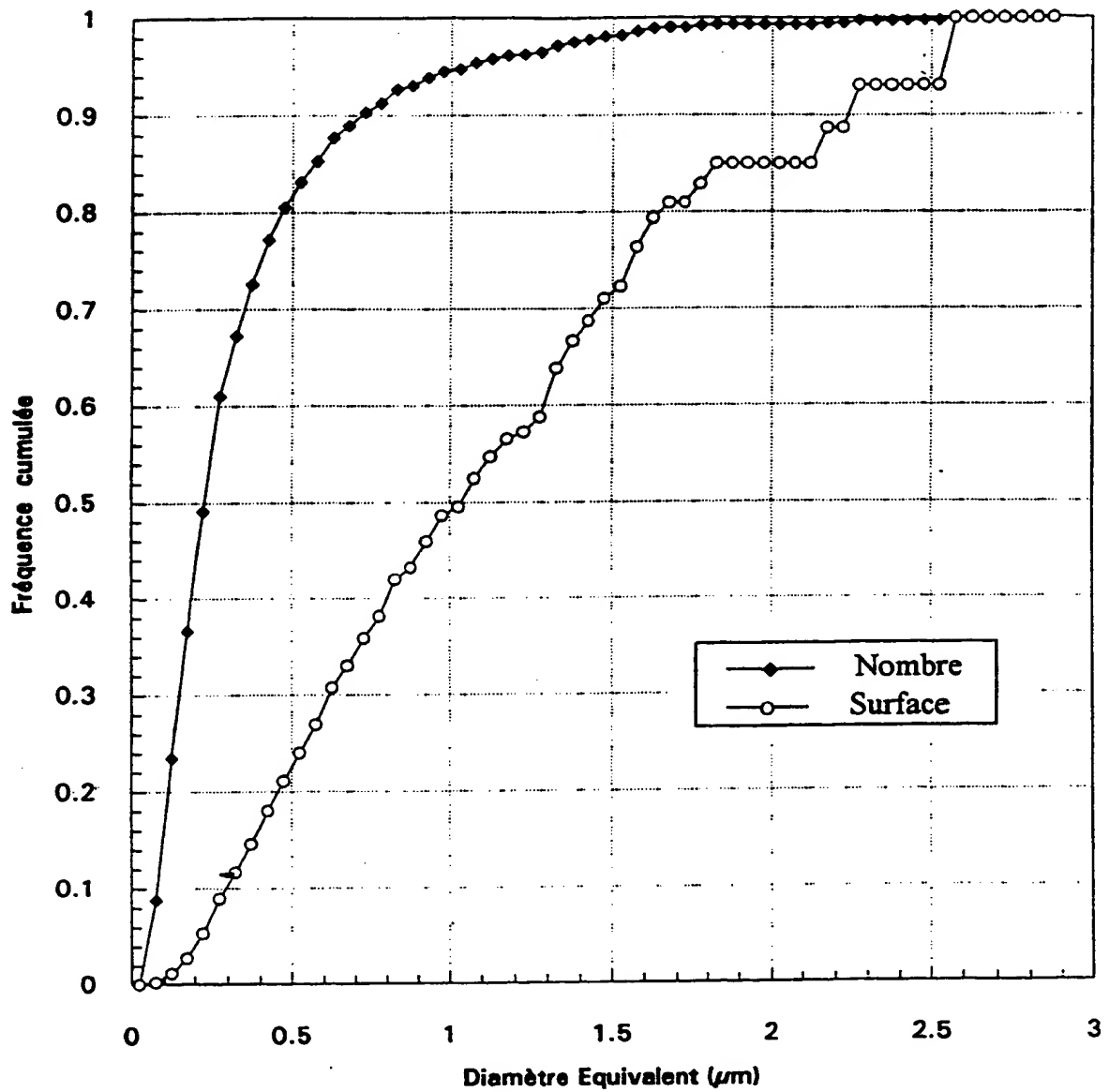


Fig 1

## Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 2

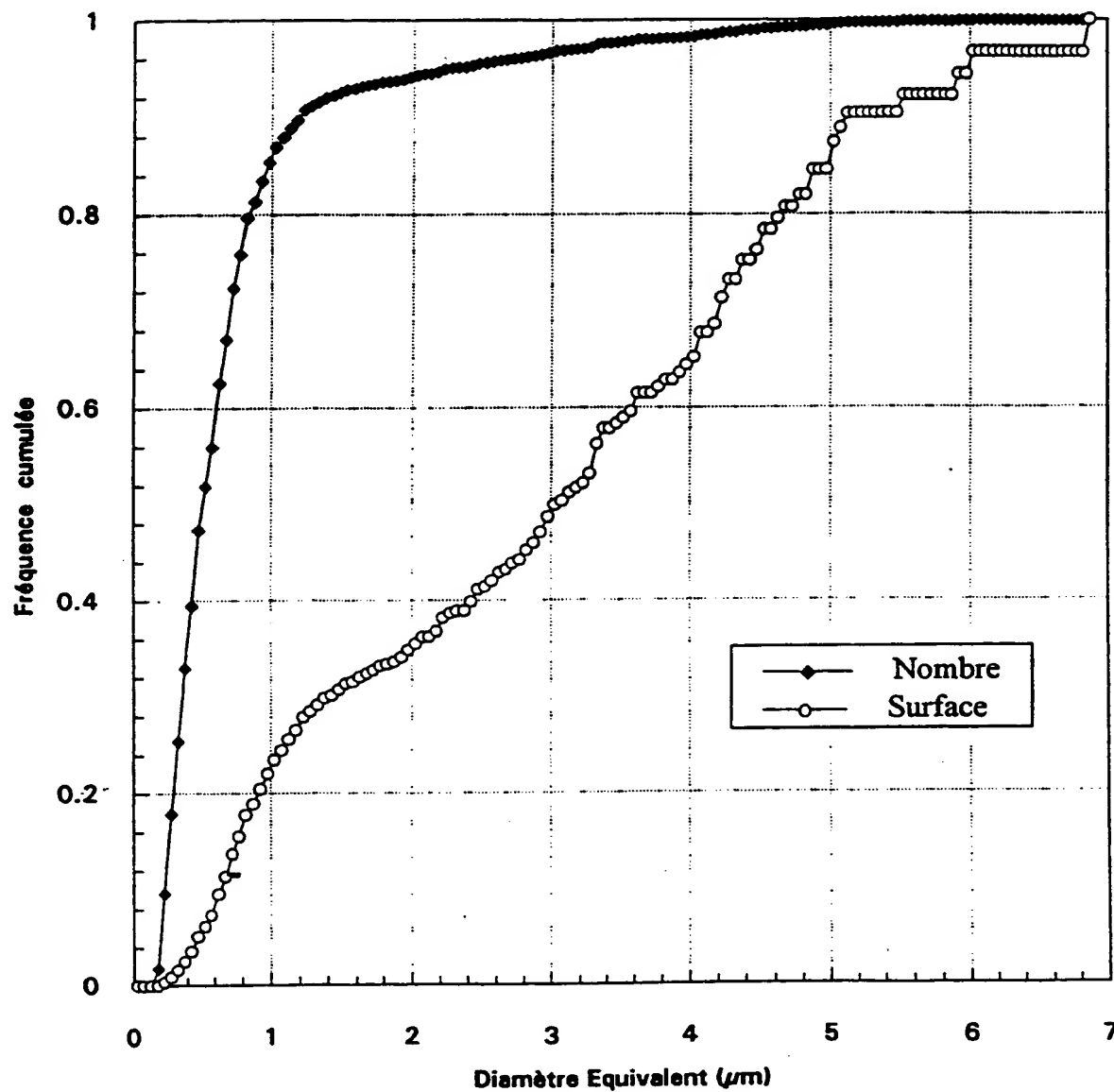


Fig 2



## Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 3

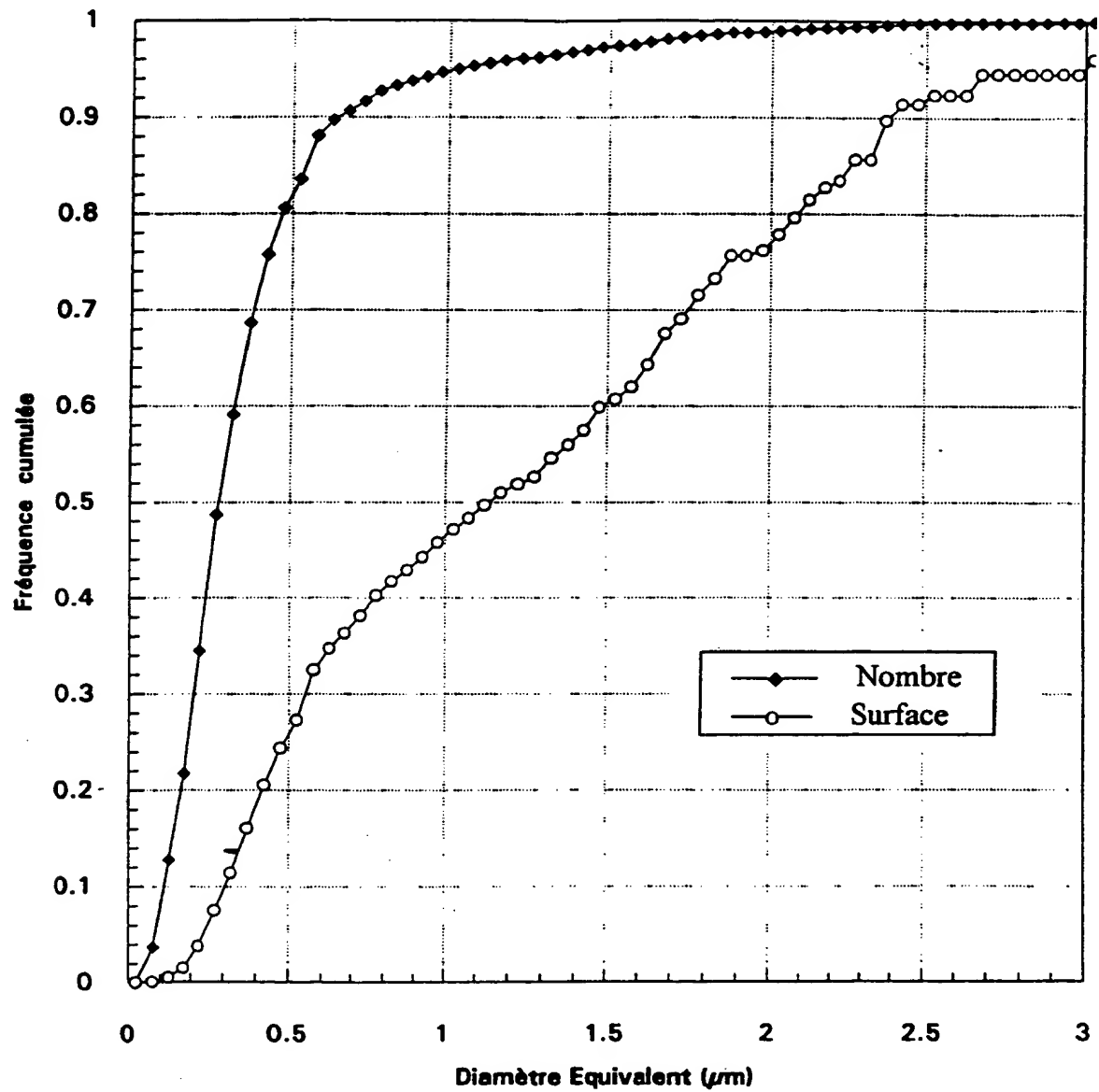


Fig 3

## Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 4

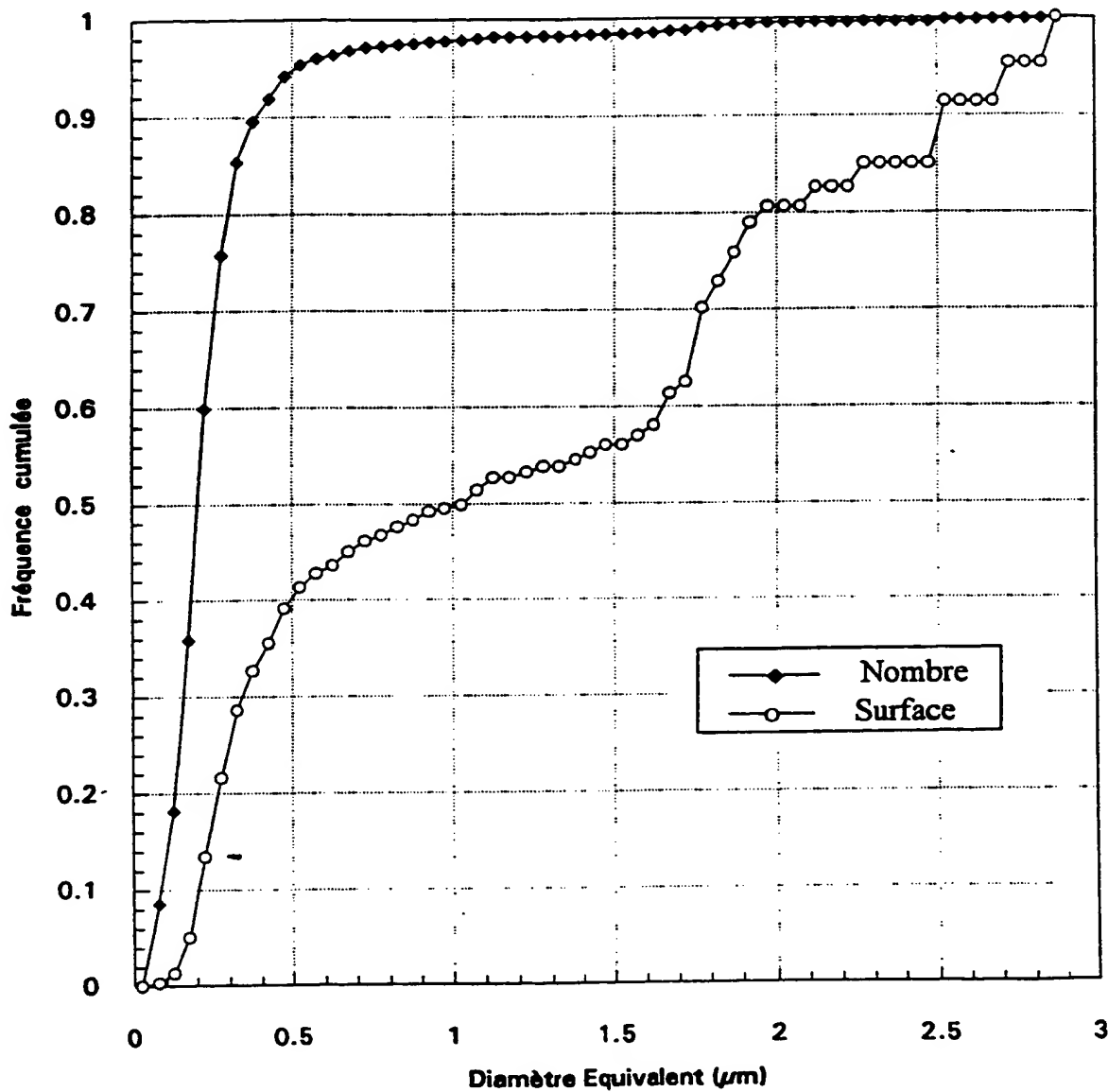


Fig 4

## Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 5

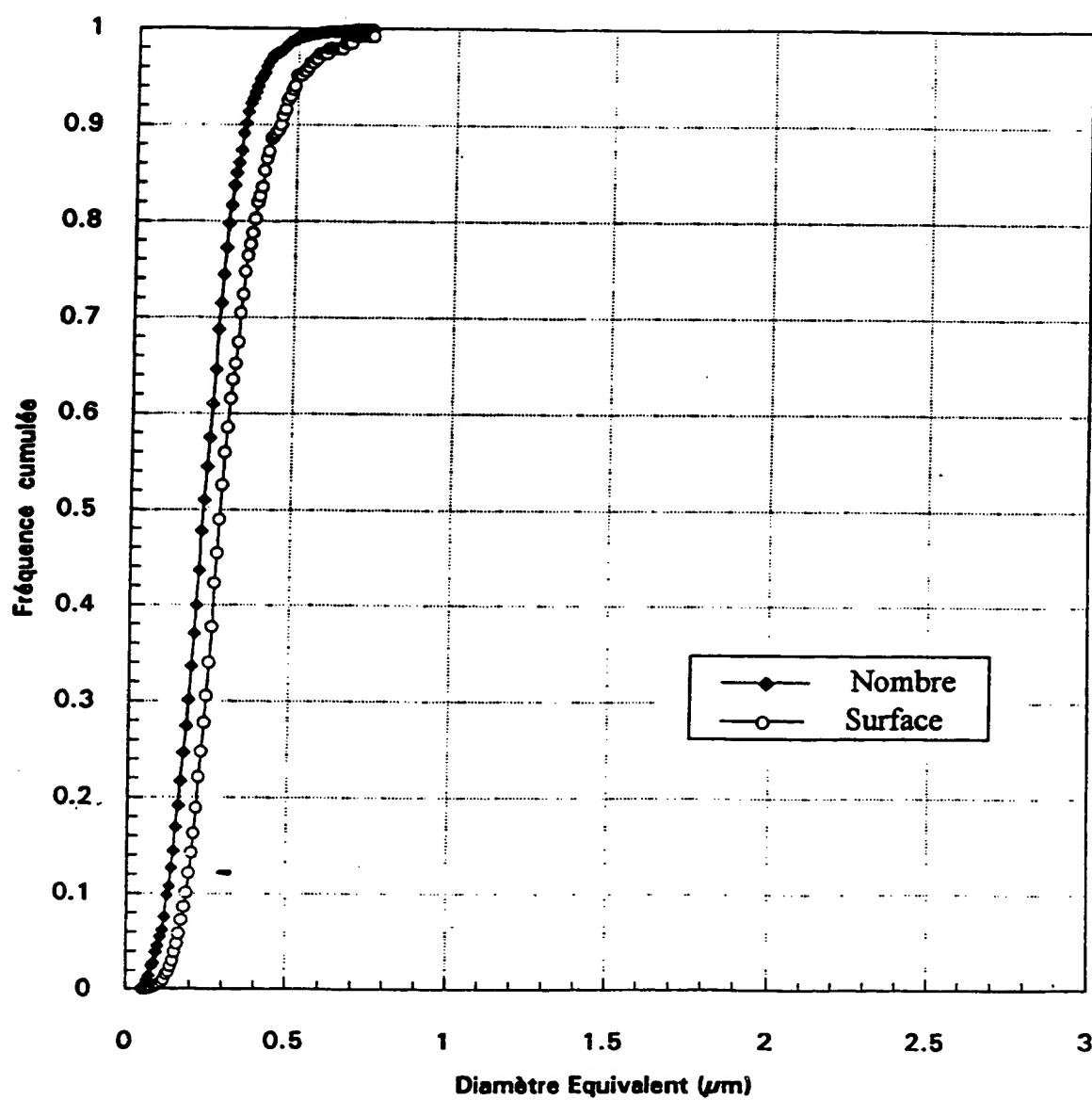


Fig 5

